

55 388

É R T E K E Z É S E K
A TERMÉSZETTUDOMÁNYOK KÖRÉBŐL.

KIADJA A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA.

A III. OSZTÁLY RENDELETÉBŐL

SZERKESZTI

SZABÓ JÓZSEF,

OSZTÁLYTITKÁR.

VI. KÖTET. V. SZÁM.

VIZSGÁLATOK
A
KOLOZSVÁRI M. K. TUD. EGYETEM
VEGYTANI INTÉZETÉBŐL.

1. A dithiocyansavról.
2. A rhodanammon néhány kettős sójáról.

(2 tábla krystályrajzzal.)

KÖZZI

DR. FLEISCHER ANTAL,

A VEGYÉSZET NY. R. TANÁRA A KOLOZSVÁRI M. K. T. EGYETEMEN.

(Beterjesztetett a III. osztály ülésén 1875. ápril 12.)

— 2 — Ára 20 kr. — 2 —

BUDAPEST, 1875.

A M. T. AKADÉMIA KÖNYVKIADÓ-HIVATALA.

(Az Akadémia épületében)

É R T E K E Z É S E K

a természettudományok köréből.

Első kötet. 1867—1870.

	Ára
I. Az Ozon képződéséről gyors égéseknél. A polhorai sósforrás vegyelemzése. T h a n Károlytól (1867.)	12 kr.
II. A közép idegrendszer szürke állományának és egyes ideggyökök eredeteinek tájviszonyai. L e n h o s s é k Józseftől (1867.)	12 kr.
III. Az állattenyésztés fontossága s jelenlegi állása Magyarországon. Z l a m á l Vilmostól (1867.)	30 kr.
IV. Két új szemmérészeti mód. J e n d r á s s i k Jenőtől (1867)	70 kr.
V. A magnetikai lehajlás megméréséről. S c h e n z l Guidótól (1867.)	30 kr.
VI. A gázok összenyomhatóságáról. A k i n Károlytól (1867.)	10 kr.
VII. A Szénéleg-Kénegről. T h a n Károlytól (1867.)	10 kr.
VIII. Két új kénsavas Káli-Kadmium kettössónak jegeczalakjairól. K r e n n e r G. Sándortól (1867.)	15 kr.
IX. Adatok a hagymáz oktanához. R ó z s a y Józseftől (1868.)	20 kr.
X. Faraday Mihály. A k i n Károlytól (1868.)	10 kr.
XI. Jelentés a London- és Berlinből az Akadémiának küldött meteoritekről. S z a b ó Józseftől (1868.)	10 kr.
XII. A magyarországi egyenesrűpűek magánrajza. F r i v a l d s z k y Jánostól (1868.)	1 frt 50 kr.
XIII. A féloldali ideges főfájás. F r o m m h o l d Károlytól (1868.)	10 kr.
XIV. A harkányi kénes víz vegyelemzése. T h a n Károlytól (1869.)	20 kr.
XV. A szulinyi ásványvíz vegyelemzése. L e n g y e l Bélától (1869.)	10 kr.
XVI. A testegyenészet újabb haladása s tudományos állása napjainkban, három kiválóbb köresettel felvilágosítva. B a t i z f a l v y Sámuelától (1869.)	25 kr.
XVII. A görcső alkalmazása a közetanban. K o c h Antaltól (1869.)	30 kr.
XVIII. Adatok a járványok oki viszonyaiboz R ó z s a y Józseftől (1870.)	15 kr.
XIX. A silikátok formulázásáról. W a r t h a Vinczétől (1870.).	10 kr.

Második kötet. 1870—1871.

I. Az állati munka és annak forrása. S a y Móricztól (1870)	10 kr.
II. A mész geológiai és technikai jelentősége Magyarországon. B. M e d n y á n s z k y Dénestől (1870.)	20 kr.

VIZSGÁLATOK

A

KOLOZSVÁRI M. K. TUD. EGYETEM

VEGYTANI INTÉZETÉBŐL.

1. A dithiocyansavról.
2. A rhodanammon néhány kettős sójáról.

(2 tábla krystályrajzzal.)

KÖZLI

DR. FLEISCHER ANTAL,

A VEGYÉSZET NY. R. TANÁRA A KOLOZSVÁRI M. K. T. EGYETEMEN.

(Beterjesztetett a III. osztály ülésén 1875. ápril 12.)

BUDAPEST, 1875.

A M. TUD. AKADEMIA KÖNYVKIADÓ-HIVATALÁBAN.

(Az Akadémia bérházában.)

I.

A Dithiocyan savról.

Dr. Fleischer Antaltól.

Egy régibb alkalommal ¹⁾ volt szerencsém a tek. Akadémianak előleges jelentést tenni »A kéncyan kalium egyvegyü módosulatáról.« Változott életviszonyok folytán nem folytathattam e munkálatot egész mostanig. A tanév e téli felében sikerült végre annak egy részét befejezni, s eredményét van szerencsém ezennel benyújtani.

Mint nevezett jelentésemben is emlitém, czélomul a persulfocycansav $H_2C_2N_2S_3$, ezen még most is oly kevésbé ismert test alkatát kipuhatólni, tűzém ki, s e czélra először is a kaliumhydrat behatását tanulmányoztam.

A persulfocycansav irodalmának kritikai összeállításánál, Völkel kísérletei tűntek föl, ki szintén vizsgálta az égvények behatását nevezett testre. Röviden összefoglalva következőket írja e bűvár: ²⁾

»Ammoniakkal összehozva azonnal bomlás jön létre, fehér por válik ki, míg a folyadék megsárgul. A fehér test nem más mint kén. A sárga folyadék sem rhodan-ammont, sem kén-ammont nem tartalmaz. Hig sav hozzáadása után persulfocycansav válik ki finom fényes jegeczekben. Ezen oldat sem tartalmaz rhodan-ammont, s ez csak a folyadék hevítésénél jön létre. Az ammoniakalis oldat, elpárologtatásnál melegben vagy közönséges hőmérséknél, légüres térben vagy kénsav fölött, elbomlik, persulfocycansav válik ki sárga por alakjában, míg az elszintelenedett oldatban csak rhodan-ammon van.

Az így kivállott persulfocycansav újból ammoniakkal ke-

¹⁾ Akadémiai Értesítő 1871.

²⁾ Annal. Chemie et Pharm. 43. k. 84. l. Gmelius Handbuch IV. k. 487. Poggendorf 53. k. 135.

zelve, hasonló tünetények ismétlődnek, míg nevezett sav tökéletesen kén és rhodan könnyenynyé változik át. A leváló kén mennyisége mindig csekély, a mennyiben a vett sav súlyának kevéssel több mint 5 %-át képezi. Az elpárolgásnál képződött rhodan ammon mennyisége sem sok, a mennyiben az alkalmazott persulfocyansav legnagyobb része változatlanul válik ki. Ezen kémhatás sajátosságos bomlason alapul; mert ha a száraz sav szárított ammoniakkal kezeltetik, úgy ez elnyeletik s víz hozzáadása után föloldatik a tömeg, a nélkül hogy jelentékenyebb mennyiségű kén válnék ki. Hevítésnél azonban a víz-tiszta oldatból ammoniak távozik el s egyszersmind a kiváló kéntől megzavarodik. Tehát a persulfocyansav nagy része változatlanul egyesül az ammoniakkal viz jelenlétében, egy másik sokkal kisebb része elbomlik kénre és egy kéncyan-vegyületre, mely kevesebb ként tartalmaz mint a persulfocyansav, de többet mint a kéncyan könny. Bepárologatva az új test ismét elbomlik persulfocyansavra és kéncyan könnyre. Ezen új vegyület valószínűleg ezen összetétellel bír: $H_4C_4N_4S_5$. Ezen vegyület léte azon körülmény által tétetik bizonyossá, hogy a kén leválása után visszamaradt ammoniakalis folyadék, a kéncyan ammon nyomát sem tartalmazza, mely csak a lepárologatásnál, vagy erős sav fölöslegének hozzáadásával jön létre. Minden kísérlet meggyőzött ezen bizonyára érdekes vegyület leválasztásánál, annak könnyű bomlása miatt. Hasonlókép mint az ammoniak, hatnak a többi égvények és égvényes földek, azon különbséggel, hogy a bepárologatásnál persulfocyansav nem válik ki, hanem az égvénynyel egyesülve marad. Ezen vegyületek sem tűnnek ki valami különösen; az egyidejűleg képződött rhodan fémeiktől nem lehet elválasztani őket.

A vizes égvényekben feloldott persulfocyansav nagy részt persulfocyansav só alakjában foglaltatik, habár kéncyan fémeket is tartalmaz. Ezen oldat a nehéz fémek sóoldatait akként csapja ki, mint a vizes sav.»

Előleges kísérletek után czélszerűbbnek mutatkozott először a borszeszes kaliumhydrat behatását tanulmányozni. Az említett jelentésben alkalmazott, de csak érintett eljárást akar-nám most először röviden leírni.

A használt persulfocyansav, a szén éleg-kéneg Than K. módszere szerinti előállításainál maradt vissza; ez erős ammoniakban feloldva, a megszárt oldat erősen higittatott, s hidegen hig sósavval teltelített. Ekként a persulfocyansavat sárgapor alakjában nyerjük.

Ebből mindig mintegy 50 gr. 300 gr. árubeli kaliumhydratból kapott s megszárt borszeszes oldatba adatott. A langyos oldat ekkor érezhetőleg megmelegedett, sötétebb színt öltött fel s azonnal egy sárga szemcsés test gyűlt össze az edény fenekén. Ez leszűretvén addig kezeltetett erős borszeszszel, míg a lefolyó cseppek szintelenek lettek. Ezen testtel tétettek az akkor közlött kísérletek; az elemzési eredmények pontosan összeváltak az e képletből CSNK számítottal. Vizben feloldva igen nehezen jegező testet kaptam, melynek elemzési eredménye egyezett e képlettel $2\text{CSNK} + \text{H}_2\text{O}$. E szerint a borszeszszes KHO behatása által a persulfocyansav következő bomlást látszik szenvedni

$$\text{H}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3 + 2\text{KHO} = \text{K}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_2 + \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}.$$

A kaliumsó mint borszeszben oldhatlan test kiválik, míg a kén a fölösleges borszeszes kaliumhydratban feloldódik.¹⁾ A kaliumsó összetételére nézve azonos a kécyan kaliummal, azért neveztem azt egyelőre »isomer kécyan kaliumnak.« Ezen test tulajdonságai közül többek között, nevezett jelentésemben fölemlítém »hogyan alkoholban majdnem oldhatlan, s ha vizes vagy gyöngye borszeszes oldata bepárologtatik, nagy részben közönséges rhodankaliummá alakul át. Tökéletesen eszközölhető ez az olvasztásánál.« Hozzá teszem még, hogy tapasztalható ez akkor is, ha oldata huzamos ideig közönséges hőmérséknél áll. Emlékeztetnek e tulajdonságok azokra, melyeket Völkel az ammoniakalis persulfocyansav oldatában észlelt, s melyekből ő a persulfocyansav és kécyan-közeny között létező intermediaris testre következtetett.

Ismerve most az új test főbb tulajdonságait, közel fekvő dolog volt a vizes KHO behatását tanulmányozni, már csak azért is, hogy ekként eshetőleg könnyebben és nagyobb mennyiségben lenne az új test előállítható.

¹⁾ Ez oldatból, mint naplóm-ból látom, idővel fehér jegeczek válnak ki, (különösen a levegő behatásánál), melyek ezüsttel, előbb világos, csakhamar megfeketedő csapadékot adnak. (Alkénecssav).

E célra a fönnebbi egyenlet értelmében mérettek le az anyagok mennyiségei. A finom porrá dörzsölt persulfocýansavhoz adatott a KHO nem igen híg vizes oldata, erős dörzsölés közt. Jelentékeny mennyiségű oldatlan por képződött, mely már látszólagosan is többnek mutatkozott mint a Völkel által említett 5% kiválott kén. Az alkalmazott savnak közel $\frac{1}{5}$ -ét képezi ez s ez által az oldat tiszta $K_2C_2N_2S_2$ oldatának ígérkezett. Ez oldatból a tiszta só leválasztása két uton eszközölhető, és pedig vagy az által, hogy az oldat lepárologatás által jegecsztatik, vagy ha az directe vízmentes borszeszszel kezeltetik. Az első eljárásnál mint azt a só már ismert tulajdonságai előre jelzik, jelentékeny mennyiség változik át Rhodankáliummá, a második esetben pedig egy része a sónak a keletkezett gyöngé borszeszben marad oldva, melyből szintén nehéz változtatlanul leválasztani. A következő eljárást találtam eddig a legczélszerűbbnek a jegeczes kaliumsó és így a tiszta sav előállítására ¹⁾.

Rendesen 50 grm. finom porrá dörzsölt jegeczes persulfocýansavhoz adtam 38 grm. vegytiszta KHO tömény hideg vizes oldatát folytonos erős dörzsölés közt. A keletkezett tömeg hígabb pép állományu lesz, ezt szűrőre adva legczélszerűbben egy jól működő Bunsenféle légszivattyúval különítjük el a folyadékot a finom por alakban kivált kéntől, ez utóbbit a szűrőn kevés vízzel mosva ki.

Az így nyert kén egészen az ugynevezett kentejhez hasonlít, szénkénegeben tökéletesen oldódik. A kivált kén mennyiségére felemlitem, hogy az több kísérletnél az elméleti mennyiség 84% néha még több százalékát tette ki.

Az oldat 60°—70° hőmérsékű légfürdőben vagy f. vízfürdőben párologatott be, míg csak vízgőz távozott el, s azután kénsav fölé helyeztetett; mindig jelentékenyebb mennyiségű rhodankálium vált ki először az ismert túalaku jegeczekben, az ezekről leöntött folyadék végre beszáradott. A száraz tömeg most vízmentes borszeszszel kezeltetett, míg abban a rhodan ammon kémhatása mutatkozott; a borszesztől megszabadított tömeg az oldásra épen szükséges mennyiségű vízben

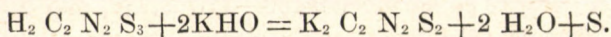
¹⁾ Az alkalmazott persulfocýansav Liebig szerint állítottott elő rhodankáliumból. A sárgás por ammoniak oldatból jegecsztatott ki szép arany színű, nagy túalaku jegeczekben.

feloldatott. A szörp sűrűségű oldatból kénsav fölött huzamos idő múlva igen jó kifejlett jegeczek váltak ki.

Ujabb időben ezen kissé hosszadalmas eljárást czélszerűen rövidítém a következőkép. A kénről leszűrlezett folyadék közvetlen nagyobb mennyiségű vizment borszeszbe adatott. Jól összerázva csakhamar két rétegre különödött el, a felső réteg higitott borszeszt s az ebben nem oldhatlan só egy részét tartalmazta, míg az alsó annak tömény vizes oldata. Ez utóbbi kénsav fölött légritkitott térben gyorsan, habár természetesen nem oly szépen kifejlődött jegeczeket ad, mint az előbbi eljárás szerint.

Ekként állítottam elő a következő kísérletekhez használt anyagot.

Ezen jegeczes kaliumsó képződése a fennebbiek szerint mindenestre a következőleg megy végbe :



habár itt, fordítva mint a borszeszes KHO behatásánál, a S marad oldatlanul és a képződött kaliumsó megy az oldatba át.

A persulfocyansav tömecsében, mint eddig 2 parány C-t véve föl, minek megváltoztatására eddigelé semmi ok sincs, az új test tömecsé is minden valószínűség szerint 2 C-t tartalmaz. A megfelelő éleny vegyületre, $\text{H}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$ dicyansav, emlékezve, Dithiocyansavnak nevezném az új testet.

A mi a Dithiocyansavas kaliumot illeti, az meglehetősen hygroscopicus, sárga színű, áttetsző, jól kifejlett s az egyhajlású rendszerbe tartozó oszlopokban jeged. A jegecz alakra nézve barátom Dr. Koch Antal tanár ur, kinek ez alkalommal a következő jegyzetekért köszönetet mondok, a következőket volt szives följegyezni :

»5—10 m.m. hosszú és 1—1,5 m.m. átmérőjű csinos oszlopokkák, melyeknek lapjai elég síkok és simák arra, hogy az alak és jegecz-rendszer meghatározható legyen, de melyek hygroscopicus tulajdonságuknál fogva pontosabb szögmérésre nem igen alkalmasak.

Az oszlopok egyhajlásuak, csaknem épszögűek, végei többnyire tisztán kivehetően vannak kifejlődve s legközségebben a $\pm m P^\infty$ alakot mutatják, úgy hogy a $+ m P^\infty$ leg-

többnyire apró. Ezen alakokon kívül ritkán az o P is mutatkozí keskeny lapocská gyanánt. Sőt oly oszlopocskák is láthatók, melyeknek végein csupán a — m P ∞ van meg.

Az egyszerű kristályok között néhány ikerkristály is feltűnt az oszlop-végeken látható beálló zugok által. Az ikerképződés többnyire olyan mint a gipszé, t. i. ikerlap a ∞ P ∞ a forgási szög 180°. A mellékelt I. tábla 1. ábrája a leggyakoribb alakot mutatja.«

Vizment borszeszben oldhatlan, de vízben jelentékeny hőmérsék-csökkenés mellett nagy mennyiségben oldódik. — Egészen sajátoságos ízzel és kissé égvényes hatással bír. Jól elzárt edényben huzamos időki a legkisebb változás nélkül tartható el, száraz levegőn azonban lassanként jegeczvizét elvesztvén igen halvány sárga porrá mállik szét.

A jegeczes só körülbelől 160—170° olvad, már alacsonyabb hőmérséknél tökéletesen elvesztvén jegecz vizét; óvatos olvadásnál e hőfoknál nem bomlik el, de magasabb hőmérséknél valami sárgás föllengülés mutatkozik.

Ásvány savakkal hozva össze azonnal sárga por válik ki az oldatból (lásd alább). Eczetsav azonban csak is több órai állás után választ ki hasonló testet.

Ezen kaliumsóból, szép jegeczedő képessége miatt, határoztatott meg ugy maga a só mint a sav összetétele.

A különböző készítésekből kapott só összevágó eredményéből itt természetesen csak néhányat fogok felemlíteni.

I.	0,2448	jegeczes só	adott	0,1701	Ka	=	36,44 ^{0/0}	K
II.	0,3248	»	»	0,0300	H ₂ O	=	9,23	H ₂ O
III.	0,2962	»	»	0,2691	Pt	=	12,81	N
IV.	0,2595	»	»	0,0223	H ₂ O	=	8,55	H ₂ O
V.	0,6454	»	»	0,0584	H ₂ O	=	9,05	H ₂ O
	»	»	»	0,4514	Ka	=	36,67	K
VI.	0,1323	»	»	0,0131	H ₂ O	=	9,08	H ₂ O
	»	»	»	0,0913	Ka	=	36,44	K
VII.	0,3630	»	»	0,0320	H ₂ O	=	8,81	H ₂ O
VIII.	0,2559	»	»	0,5405	BaSO ₄	=	28,98	S
IX.	0,2282	»	»	0,4891	BaSO ₄	=	29,41	S
X.	0,5759	»	»	0,2251	CO ₂	=	10,66	C
	»	»	»	0,0536	H ₂ O	=	9,30	H ₂ O

A víz 140° hevítésnél veszteség által, a S Carius módszer, a N natron mészhévízés által, határozottattak meg.

Ezen képlettel $K_2 C_2 N_2 S_2, H_2O$ összehasonlítva :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
K	36,86	36,44	—	—	—	36,67	36,44	—	—	—
C	11,30	—	—	—	—	—	—	—	—	10,66
N	13,19	—	—	12,81	—	—	—	—	—	—
S	30,19	—	—	—	—	—	—	28,98	29,41	—
H ₂ O	8,47	—	9,23	—	8,55	9,05	9,08,	8,81	—	9,30

A mutatkozó eltérésekre van pár megjegyzésem. A viz-többlet a só nagy hygroscopicitásában rejlik. A szénenyhiány igen valószínűleg onnét származik, mert a nagy kéntartalom miatt P_2O_5 kellett alkalmazni, mi kevés szénsavat nyel el (Bunsen). Sokáig nem tudtam azonban a kén jelentékeny hiányát kimagyarázni. Míg végre kitűnt (lásd Ba sót), hogy az így készült dithiocyansavas kalium mindig kevés ($K_2CO_3 +$) tartalmaz.

Dithiocyansav.

Ha a dithiocyansavas kalium töményebb oldatához hígított kénsav adatik, az első pillanatban nem jön létre csapadék, de csakhamar, különösen a keverésnél megzavarodik a folyadék egy sárga test kiválása által. A kiválásnál, különösen valamivel nagyobb mennyiség előállításánál, a test ragacsos tömeget képez, mely azonban lassanként egészen megszilárdul. A leszűrt folyadékból egy idő múlva válik még ki kevés anyag. Ha megfordítva a savba öntetik a kaliumsó oldata, azonnal szintén nem jön létre csapadék, de a később kivált testről leszűrt folyadékból utólagosan több nem válik ki.

A megszáritott s szétdörzsölt uj test sötétsárga színű könnyű port képez ; hideg vízben igen kevésbé, de forróban inkább oldódik, ez utóbbiból apró gömbök alakjában válik ki. A visszamaradt víz rhodan reakciót mutat. Alkoholban oldódik, de ebből sem kapható jegecekben. Ammoniak folyadékban tökéletesen oldódik, ezen ammoniakos oldatból, hasonlóképp járva el, mint a persulfocyanéval, sem kaphattam még eddig jegecekben. A hidegen készített vizes vagy borszeszes oldata

nem mutat rhodan kémhatást, de főzés után igen. Valamint ammoniakban, úgy természetesen KHO-ban is tökéletesen oldható. Kémcsőben hevítve elbomlik, fehér vastag füst képződik, mely meggyullad s szenes tömeg marad vissza, mely platin lemezen hevítve tökéletesen elég.

Az elemzési eredmények következők:

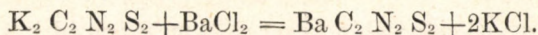
I.	0,2451 gr. anyag adott	0,1823 CO ₂	= 20,28 % C
	» » » »	0,0464 HO ₂	= 2,10 H
II.	0,3760 » » »	1,4555 BaSO ₄	= 53,12 S
III.	0,2173 » » »	0,7988 Ptsalmiak	= 23,05 N

Ezen képlettel H₂ C₂ N₂ S₂ összehasonlítva

	I.	II.	III.
H	1,69	2,10	
C	20,34	20,28	
N	23,73		23,05
S	54,24	53,12	

Barium só.

Ezen szépen és könnyen jegedő só, mely az eddig előállítottak között éppen ezért a legtisztább is, a chlorbarium és a dithiocyansavas kalium cserebomlása által jön létre.



Ezen egyenlet értelmében a lemért sók oldatai összehozatván, azonnal egy kevés fehér csapadék származik, mely leszűrtvén, könnyen szénsavas bariumnak ismertetett föl, s kétségkívül csekély mennyiségű K₂ CO₃-tól ered ez, mely a kaliumsóban van. Innét jön némely, ez utóbbi segélyével előállított sóban, a kén-hiány.

A megsűrűt folyadék most kénsav fölé helyeztetett, legcélszerűbben légritkitott térben, s így szép apró de jól kifejezett jegecz-csoportokban válik ki a Barium só.

Dr. Koch Antal tr. ur szíves volt következő jegyzéket adni róluk:

»1—2 mm. hosszú kristálykák, színtelenek, erősen üvegfénylők s jól kifejlődöttek a rhombos rendszerbe tartoznak. Az uralkodó oszlopok (∞ P) hosszrovatosak, a mi a véglapokkal vagy az átlók irányában megnyújtott oszlopokkal való össze-

kulásra mutat. Az oszlop végein a következő alakokat vehettem ki; igen fényes lapocskákkal kifejlődve P ; $P\infty$, $P\infty$. A kristály egyének központosugaras csoportokat alkotnak. (I. tábla 2. ábra).

Az elemzési eredmények következők:

I. 0,3548 gr. anyag ad $0,2842 \text{ BaSO}_4 = 47,12\% \text{ Ba}$

II. 0,2307 » » » $0,3657 \text{ BaSO}_4 = 21,75\% \text{ S}$

Ezen képlettel $\text{Ba C}_2 \text{N}_2 \text{S}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ összehasonlítva

	I.	II.
Ba	47,40	47,12
C	—	
N	—	
S	22,12	21,75
H ₂ O	—	

R é z s ó.

E só szintén a kaliumsó és kénsavas réz cserebomlása által állítatik elő. Tökéletesen tisztán nyerhetjük, ha a kaliumsó oldatába öntjük a réz só oldatát. Az először keletkezett csapadék, a főlöleges kaliumsó oldata által könnyen feloldatik sötét vörös folyadékká, melyből azután további rézoldat által dús csapadék, barna vörös színnel válik ki.

Ez megszáradva barnavörös port képez, mely hig savak által nem, tömény savak által hidegen szinte nem, de forralásnál ez utóbiaktól megtámadtatik.

Tömény légenysav már hidegen hat reá erősen. Hevítve éghető gáz távozik el sárga föllengülés mellett, fekete tömeg marad vissza.

A kénsav fölött szárított testnek elemzési eredménye következő:

I. 0,1980 anyag ad $0,0865 \text{ CuO} = 34,87\% \text{ Cu}$

II. 0,2940 » » » $0,1260 \text{ CuO} = 34,21 \text{ Cu}$

» » » $0,7625 \text{ BaSO}_4 = 35,59 \text{ S}$

Ezen képlettel $\text{Cu C}_2 \text{N}_2 \text{S}_2$ összehasonlítva

	I.	
Cu	35,34	34,87
C		34,21
N		
S	35,67	35,59

Ólom só.

Közönyös eczetsavas ólom és a kaliumsó cserebomlása által jön létre. Itt is azonban mint az Ezüst sónál kettős só látszik képződni, a mennyiben könnyen kevesebb ólomtartalmu (55—61 %) sók képződnek.

Ha ugyanis a kaliumsó oldatába adjuk az ólomsó oldatát, a keletkezett csapadék először tökéletesen feloldódik, csak azután az ólomsó további hozzáadásánál válik tökéletesen ki a dithiocyansavas ólom.

E só előállításánál tehát czélszerűen a fölöslegben vett ólomsó oldatához adjuk a dithiocyansavas kalium oldatát, csepenként s folytonos rázás mellett. A keletkezett csapadékot több óráig meleg helyen hagyjuk állni a fölös ólomoldattal. Ez által a csapadék szép citromsárga színe nem változik. Jól kimosva és megszárítva citromsárga port képez, mely hig savak által szintén nem változik, de tömény légenysav hozzá-csepegtetése által meggyullad.

Légeny savval hevítve tökéletesen élenyittetik. Hevítve hasonló tűnemény mutatkozik mint a rézsónál, ólomviissamaradása mellett.

Az elemzési eredmények következők:

- I. 0,3734 anyag adott 0,3540 $\text{P}_6\text{SO}_4 = 64,76\% \text{ P}_6$
 II. 0,2800 » » 0,2635 $\text{P}_6\text{SO}_4 = 64,29\% \text{ P}_6$

Ezen képlettel $\text{P}_6 \text{ C}_2 \text{ N}_2 \text{ S}_2$ összehasonlítva:

		I.	II.
P_6	64,08	64,76	64,29
C	—	—	—
N	—	—	—
S	—	—	—

Ezüst sók.

Ha az uj sav kaliumsója légenysavas ezüsttel jön össze, azonnal világos citromsárga csapadék jön létre, mely a dithiocyansav ezüst sója. Ezen csapadék leszűrve és megszárítva sárga színét megtartja, az elemzésnél azonban 65,05% Ag helyett 50—60% közt változó mennyiséget ad. Ez kétség kívül arra mutat, hogy kettős só képződik. Csakugyan különösen

kell ügyelni, hogy dithiocyansavas kalium és légenysavas ezüst cserebomlásánál mind a két parány K helyettesítették Ag által.

Legcélszerűbben az elméleti mennyiségnél valamivel több légenysavas ezüst vizes oldatába cseppenként adjuk a kaliumsó oldatát. Az ezüst fölösleggel együtt állni hagyatuk több óráig. A citromsárga szín ez alatt zöldes színű lesz. Megszűretvén, sötét helyen kénsav fölött száríttatik meg.

Sötét zöldes színű port képez, mely hígított savak által nem támadtatik meg. Tömény légenysav reá csepegtetve, meggyullad, violaszínű lánggal ég, cyanszag mutatkozik, és a visszamaradt vöröses por igen nehezen élenyítettik.

Hevitve erős behatás mutatkozik, gyulékony gáz távozik el, a visszamaradt test megolvastása után fém-ezüst golyócskát ad, mely azonban nem tiszta ezüst, s légenysavban nehezen oldódik.

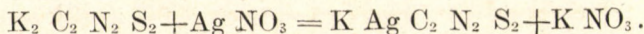
Az elemzési eredmények a következők:

I.	0,1838 gr. anyag adott	0,1560 AgCl	= 63,72% Ag
	» » » »	0,2416 BaSO ₄	= 18,03 S
II.	0,3245 » » »	0,2776 AgCl	= 64,38 Ag
III.	0,2985 » » »	0,2548 AgCl	= 64,24 Ag
	» » » »	0,3995 BaSO ₄	= 18,36 S

Ezen képlettel $\text{Ag}_2 \text{C}_2 \text{N}_2 \text{S}_2$ összehasonlítva

		I.	II.	III.
Ag	65,05	63,72	64,38	64,24
C				
N				
S	19,27	18,03		18,36

Tapasztalva azon különös hajlamot, hogy ezen ezüst só képződésénél a $\text{K Ag C}_2 \text{N}_2 \text{S}_2$ kettős só látszik először képződni, megkísértém ezt előállítani.



Ezen egyenlet szerint mérettek le az illető testek és a kaliumsó oldatába cseppenként adatott az ezüst só. Az először képződött csapadék feloldódott a fölös kaliumsó oldatában, további ezüst oldat hozzáadása után halványsárga csapadék keletkezett, mely nehezen ülepedett le.

A folyadék leszűretvén, az előbbi ezüst sótól eltérő külsővel bíró csapadék kénsav fölött megszárittatik.

Világossárga, nagyításnál apró pikkelyes jegeczekből áll a test. Viz által igen könnyen bomlást szenved, a mennyiben úgy látszik $K_2 C_2 N_2 S_2$ vonatik el. Ezért egész tisztán nem állítottam elő.

Viz által több ízben kimosott csapadék elemzési eredménye a következő:

I. 0,4665 gr. anyag ad 0,2745 AgCl = 44,07% Ag.

Nem kimosott csapadéké pedig:

I. 0,2246 gr. anyag ad 0,1185 AgCl = 39,71 Ag

II. 0,3639 » » » 0,1909 AgCl = 39,49 Ag

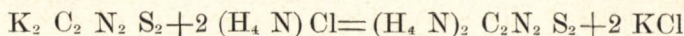
» » » » 0,6336 BaS₄O = 23,89 S

E képlettel $Ag K C_2 N_2 S_2$ összehasonlítva:

		I.	II.
Ag	41,06	39,71	39,49
K	—	—	—
C	—	—	—
N	—	—	—
S	24,33	—	23,89

Ammonium só.

Ezen több tekintetben érdekes só előállítására mind ez ideig nem sikerült. Ha dithiocyansav ammoniakos oldata a levegőn vagy kénsav fölött párologtatik el, sárga por marad vissza, mely úgy látszik változatlan sav.



Ha az ezen egyenletnek megfelelő mennyiségei a sóknak tömény oldatban hozatnak össze és ezt kénsav fölött egy ideig állni hagyjuk, úgy először a KCl jegeczedik ki, s a sárgás oldatból az előbbi sárga jegeczes test válik ki.

Ha azonban az oldat égetett mész fölött, légritkitott helyen hagyatik állni, úgy szintén először KCl jegeczedik ki, később azonban oszlopos jegeczek válnak ki, melyek a közönséges kéncyanammon kémhatását mutatják.

A dithiocyansav többi sói közül a zink és mangán sókat kísértém megvizsgálni. Ha kaliumsó oldatába kénsavas zink

adatik, először nem is képződik csapadék, csak később jön csekély mennyiségű fehérszínű csapadék létre. Ezt leszűrve az oldat a levegőn beszáríttatván, ZnS képződés mellett a legnagyobb rész rhodanzinkké alakult át.

Kénsavas mangán öntetvén a kaliumsó oldatába, szinte nagyon kevés csapadék jön létre. Az oldatból nehezebben válik ki a keresett só. Alkalmilag czélszerű módosítással fogom e kísérleteket eszközölni.

Higany chloriddal elébb fehér, a megszáritásnál barnás sárga színű csapadék jön létre.

Kénsavas ónélecs, sárga, a száritás után sötétebb színű csapadékot ad.

Mind ezen sók képződésénél határozottan mutatkozik a tendentia, oldható kettős sók képződésére.

Igen érdekes és különösen jellemző a vassók kémhatása. A kaliumsó oldata kénsavas vaséleccsel összehozva, azonnal sötét barna-vörösre festődik a folyadék, melyből kis idő múlva rozsdavörös igen apró jegeczekből álló csapadék válik ki, míg a folyadék elszintelenedik. Ha a sötét folyadékhoz valamely ásványsavat adunk, rögtön elszintelenedik s sárga csapadék jön létre. A frissen készült színes folyadék eczetsavval kezelve szintén elszintelenedik, de csapadék nem, vagy csak igen kevés jön létre.

Vaschlorid a töményebb kaliumsó-oldathoz adva, először sötét barna-vörös színezetet idéz elő csapadék nélkül, ha ezt a folyadékot vaschlorid további hozzácepegtetése mellett erősen rázzuk, a színezet lassanként eltűnik, míg végre a folyadék igen halvány-piros színezetet mutat, világossárga csapadék képződése mellett. Ugyanez következik be, ha a barnavörös oldathoz valamely ásványsavat adunk, rögtöni elszintelenedés mellett az említett csapadék jön létre.

A dithiocyansav s sóinak eddig felsorolt tulajdonságai-ból, ez értekezés elején felemlített s Völkel által kimagyarázni megkísérlett behatását az ammoniaknak persulfocyansavra, következőkép foglalhatjuk össze.

A persulfocyansav legnagyobb része változatlanul oldódik föl ammoniakban, a megfelelő, de eddig le nem választott persulfocyansavas ammonium képződése mellett; egyszer-

smind a csekély, Völkel szerint¹⁾ 5%-nyi kivált kénnek megfelelő dithiocyansavas ammonium mellett. Higsav hozzáadásával ez oldatból úgy a persulfocyansav, s pedig bizonyos körülmények közt igen szép jegecsekben, mint a kis mennyiségű dithiocyansav sárgás por alakjában, válnak ki.¹⁾

Azon körülmény, hogy rhodanammon csak is az oldat hevítésénél vagy bepárolgatásánál képződik, míg magában a közvetlenül kapott oldatban annak nyoma sincs, tökéletes magyarázatát nyeri, a dithiocyansav és összes sóinak föntemlitett magaviseletében.

A persulfocyansav sóinak tanulmányozása alkalmával azonban az ammoniak behatását specialis vizsgálatok tárgyává szándéksom még tenni.

Aethyl vegyület.

A Dithiocyansav természetének kipuhatólására kétség kívül valamely aethere nyujtand kiválóképen hálás anyagot. Sikerült az aethyl aetherét nagy könnyűséggel előállítani.

Miután meggyőződtem, hogy a dithiocyansavas kalium és bromaeethyl között, aránylag alacsony hőmérséknél, minden gázfejlődés nélkül megy végbe a cserebomlás ezen egyenlet értelmében:

$$\text{K}_2 \text{C}_2 \text{N}_2 \text{S}_2 + 2 (\text{C}_2 \text{H}_5) \text{Br} = (\text{C}_2 \text{H}_5)_2 \text{C}_2 \text{N}_2 \text{S}_2 + 2 \text{KBr}$$

következőkép jártam el.

A kénsav fölött jegeczvizétől tökéletesen megszabadított, finom porrá dörzsölt kaliumsóból 10 grmt. az ennek megfelelő mennyiségű $(\text{C}_2 \text{H}_5) \text{Br}$ el, igen vastag falu kémszer üvegben, jól elzárva, több óráig vízfürdőben hevitettem. Ezután a szükséges mennyiségű vízben feloldván a tömeget, hozzá tiszta aethert adtam, míg a kivált, vízben oldható sűrű tömeg benne feloldódván, a víz fölületén uszó réteget képezett. Ez elválasztva s a víz párszor még aetherrel kirázva, az egyesített aethericus folyadék, megszüretés után olvasztott chlorcalciummal száríttatott meg.

A sötét barna vörös színű folyadék, most vagy a leve-

¹⁾ Ez mindig észlelhető, ha nagy mennyiségű jegeczes Persulfocyansav készíttetik. Az edény falaira rakódik leginkább a sárgás por.

gőni állás által vagy pedig mesterséges légáram segítségével megszabadított az aethertől.

A dithiocyansavas aethyl, ekként előállítva, nagyobb rétegekben nem, vékonyabban azonban tökéletesen átlátszó barnavörös szörp sűrűségű folyadékot képez.

Szaga sajátos, nem kellemetlen s nem igen átható. Nem párolható át bomlás nélkül (lásd alább).

A kénsav fölött állni hagyott testből a következő eredményeket nyertem.

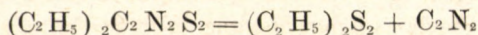
I.	0,2331 gr.	anyag adott	0,6236 gr.	BaSO ₄	=	36,71%	S
II.	0,3082	»	»	0,1593	»	H ₂ O	= 5,74 H
	»	»	»	0,4609	»	CO ₂	= 40,78 C

Ezen képlettel (C₂ H₅)₂ C₂ N₂ S₂ összehasonlítva

	I.	II.
C	41,37	40,78
H	5,75	5,74
N	—	—
S	36,78	36,71

A dithiocyansavas aethyl hevítésnél egy fölötte érdekes bomlást szenved. Ugyanis forrásig hevítve, mindinkább sűrűbbnek látszik lenni, s egy világos sárga átlátszó folyadék átpárlása mellett jelentékeny mennyiségű fekete tömeg marad vissza. A folyadék chlorcalciumon megszáritva (alig 1 gr.-nyi) igen kis lombikból átpárolva 150°—160° között levő forrponthal látszik birni, a visszamaradt fekete tömeg pedig nagy mennyiségű légenyt tartalmaz.

A C₂H₅—S—S—C₂H₅ forrponja 151° van, s így valószínűleg a bomlás következő értelemben megy végbe:



A fekete tömeg lehetne az u. n. paracyan, melyről úgy szólva semmit sem tudunk, miután tisztán még nem állítatott elő, sőt elemzései is csupán a C és N relativ mennyiségeire vonatkoznak.

A kevés fekete testtel, melynek azonban tisztasága még kétes, egy égetést csináltam, és e szerint 46,49% C tartalmaz, a paracyan 46,15% C-t. Kaptam azonban még 4,98% H-t is.

A dithiocyansav alkatára vonatkozó kísérletekről, ez

alkalommal, azok befejezetlensége miatt nem szóllok, szabad legyen azonban felemlitenem, hogy jod behatása által dithiocyansavas kaliumra, JK mellett egy sárga testet kaptam, mely eshetőleg az ismeretlen tulajdonképeni kéncyan $C_2 N_2 S_2$; valószínűleg azonos test evvel a $Fe_2 Cl_6$ behatásánál kivállott sárgás jegeczes anyag.

Más alkalomra hagyom hasonlókép a persulfocyansavból higanyéleg és molecularis ezüst által kapott szép jegeczes testek ismertetését.

II.

A rhodan ammonium néhány kettős sójáról.

I. Higanyrhodan ammonium.

Alkalmilag a rhodan-ammonnal bizonyos okokból tett kísérleteknél észleltem, hogy ez utóbbi oldata már hidegen is nagyobb mennyiségű higanyéleget old jelentékeny ammoniak fejlődéssel, kétségkívül valamely kettős só képződése mellett.

Miután eddigelé, ilyen higany kettős só nem ismeretes, továbbá más féméleg közül tudtommal csak az ezüstéleg hasonló hatása van följegyezve, melynek lényege azonban földeritetlen maradt, miután a képződött ezüst só nem választatható le — nem tartottam érdektelennek e vegyfolyamatokat tüzetesebb vizsgálat alá venni.

A sárga higanyéleg behatása a rhodanammonra ugy hidegen mint melegen, vizes vagy borszeszes oldatban egyaránt megy végbe. A következő eljárást tartottam a legczélszerűbbnek. A rhodan ammon hidegen telített oldata a forrpon-tig hevítették, s most lassanként higanyéleget adunk hozzá kis adagokban, míg csak egy sárga por alaku test nem kezd kiválni. E közt erős melegfejlődés mutatkozik s tömeges ammoniak távozik el. A forró oldat most azonnal leszűretik, mert csakhamar kezd zavarodni. A kihülésnél az edény alján jelentékeny mennyiségű jegeczes test válik ki, mely azután huzamosb ideig állva hagyva nem szaporodik. Ezen jegeczek aprók s igen hiányosan fejlődve ki. Ha a rhodanammon bor-

szeszés oldatát kezeljük hasonlókép higanyéleggel, akkor jobban kifejllett, de az előbbiekkal azonos jegeczeket kapunk.

Dr. Koch Antal tr. ur a következőket írja róluk:

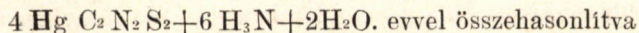
»Jegeczkéi hosszú táblás alakuk, ferdén levágott végekkel, miből az egyhajlásu rendszerre következtethetni. Ki vannak fejlődve rajtok: ∞P , $\infty P\infty$ és $o P$. A ferde átló véglapjai ($\infty P\infty$) és a vékony oszlopocskák (∞P) is hosszrovatosak, a legtöbb kristálynak végén határozatlan hegyek vagy szálkák nyulnak ki s a véglap (oP) csak ritkán vehető jól ki.« (1. tábla 3. ábra).

A papiros között megszáritott só erős ammoniak szagot mutat, s ha kénsav fölött hagyjuk állni, akkor az eltávozó ammoniak a képződött csekély fehér réteg által ismerhető föl. Vizzel vagy borszeszszel összehozva a jegeczek sajátságos bomlást szenvednek, már hidegen, de különösen a melegítésnél ammoniak fejlődés mellett, citromsárga porrá alakulnak át. Huzamos ideig a világosságnak téve ki, kissé megsűrűlnek.

Külömbféle előállításokból nyert só elemzési eredményeiből a következőket sorolnám föl. ¹⁾

I.	0,8954	higanyó	adott 0,3308 Pt	= 6,38% H_3N
II.	0,7285	"	" 0,6471 Ptsalmiak	= 6,77% H_3N
III.	0,3681	"	" 0,4970 $BaSO_4$	= 18,52% S = 33,63% CNS
IV.	0,7183	"	" 2,71 Norm.HCl	= 6,42% H_3N
V.	0,5102	"	" 0,3339 HgS	= 56,42% Hg
VI.	0,4514	"	" 0,5988 $BaSO_4$	= 18,20% S = 32,99% CNS
VII.	0,4869	"	" 0,3187 HgS	= 56,42% Hg
VIII.	0,8026	"	" 0,5254 HgS	= 56,43% Hg
IX.	0,8962	"	" 3,28 Norm.HCl	= 6,22% H_3N
	"	"	" 0,5859 HgS	= 56,36% Hg
X.	1,2003	"	" 4,42 Norm.HCl	= 6,25% H_3N .

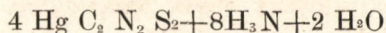
Az ezen adatokból levezethető képletek közül, melyek egymástól csak a $Hg C_2 N_2 S_2$ és az $NH_3 + H_2O$ egymásközzötti kölcsönös viszonyaiban térnek el, több alatt kivehető okból ezt választom.



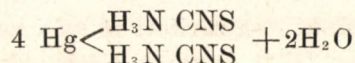
¹⁾ Ezen sók részint kénsav fölött hagyattak rövid ideig, részint a levegőn, míg az ammonszag egészen eltávozott.

		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Hg	57,05	—	—	—	—	56,42	—	56,42	56,43	56,36	—
CNS	33,09	—	—	33,63	—	—	32,99	—	—	—	—
H ₃ N	7,27	6,38	6,77	—	6,42	—	—	—	—	6,22	6,25
H ₂ O	2,56	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tekintetbe véve, hogy a friss só ammoniakot vesz, hajlandó vagyok idevágó analógiákból következtetve az eredetileg képződött sónak következő képletet adni:



mely képlet nem más mint a következő:



azaz higany-rhodan ammonium.

A vegyfolyamat magyarázatát, melynél e test képződik, alább fogom adni.

II. Higanyoxyrhodanid.

A higanyrhodan ammonium vízzel főzve elbomlik, citromsárga poralaku test válik ki, míg az oldatból egy új test jegecedik ki (lásd alább). Ekkor egyszersmind erős ammoniakszag is érezhető. A sárga por vízzel kimosva kiszárittatik. Előállítható még e sárga test, ha a következőkben leírandó rhodanhigany rhodanammonium ammoniakokkal kezeltek.

C. Claus ¹⁾ a rhodanhigany rhodankalium kettős sóból ammoniak által szintén sárga színű testet kapott, mely több tulajdonságában tökéletesen összevág e testtel, de elemzési eredményei nem.

Az új oxyvegyület, mint a régi, kémcsőben hevítve, rögtön robbanással bomlik, szürkés füst képződés mellett, s a cső fémfényű tükörrel vonódik be. A visszamaradt sötétszínű test erősebben hevítve világossárgás testté változik. Kalilúggal főzve, mint a régi, piszkosabb színű lesz, ammoniak nem fejlődik.

Claus szerint savak kevésbé hatnak rá, az új vegyület légeny és kénsavban nem oldódik ugyan, de sósavban könnyen és tökéletesen oldódik. Légenysav azonban behat e

¹⁾ Journal f. pract. Chem. 1838. Bd. 15.

testre (lásd alább). rhodanammoniumban, ammoniak fejlődés közt feloldódik.

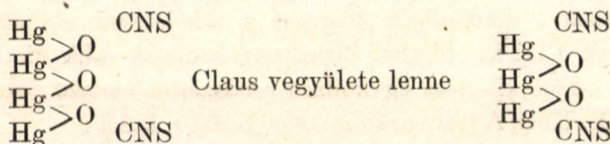
Elemzéseim a következő eredményeket adták:

I.	0,2472 gr. anyag adott	0,2357 HgS	= 82,20 Hg %
II.	0,2374 » » »	0,2254 HgS	= 81,85 Hg %
	» » »	0,1179 BaSO ₄	= 6,81% S
III.	0,5709 » » »	0,5467 HgS	= 82,55% Hg
	» » »	0,2890 BaSO ₄	= 6,94 S

Ezen képlettel Hg₄ C₂ N₂ S₂ O₃ összehasonlítva

	I.	II.	III.	Claus ¹⁾ talált	Hg ₄ C ₂ N ₂ S ₂ O ₃
Hg	82,99	82,20	81,85	82,55	79,8
C	—	—	—	—	—
N	—	—	—	—	—
S	6,63	—	6,81	6,94	8,60
O	—	—	—	—	—

E test alkata kétségkívül a következő:



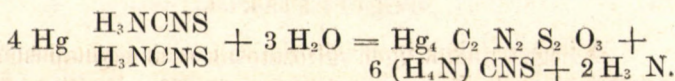
Higitott légenysav már gyöngé hevítésnél behat reá, barnavörös gőzök fejlődése mellett átváltoztatja fehérszínű testté, mely sem fölös légenysav, sem vízben nem oldható.

Higanyon kívül légenysavat tartalmaz ez.

$$0,3500 \text{ adott } 0,3310 \text{ HgS} = 81,53\% \text{ Hg.}$$

E szerint egy aljas légenysavas higany só jött létre.

A mi a higanyoxyrhodanid képződését illeti, a higany-rhodanammoniumból, ez következőkép történik:



¹⁾ Megjegyzem, hogy Claus a Higanyt, SnCl₂ — el reducálta és mint fémhiganyt határozta, illetőleg mérte meg. A ként pedig salétrommal való olvasztás által.

Én pedig az anyagot Carius módszere szerint élenyittem beforrasztott csőben; a S meghatározásnál kiváló figyelemmel járva el.

De az itt képződött rhodanammonium feloldja (l. fönt) az oxyrhodanid egy részét, mely aztán kifejegezhető az anyalúgból mint

III. Rhodanhigany — rhodanammonium.

A higanyéleg behatása által rhodanammonra nyert, s előbb leirt higanyrhodanammoniumon kívül még egy másik só is képződik. Ha ugyanis az előbbiről leszűrt folyadékot huzamos ideig hagyjuk állni, attól egészen eltérő sajátságokkal és külsővel bíró só válik ki.

Képződik e só ugyis, ha a higanyoxyrhodanid rhodanammon oldattal kezeltek, ammoniak fejlődés mellett feloldódik és ezen só jegecedik a nyert oldatból. Végre előállítható még, ha árubeli rhodanhigany rhodanammonban melegítés által feloldatik és kifejegeztetik.

Mind ezen esetekben igen szépen jegedő testet nyerünk, mely vízben s alkoholban könnyen s tökéletesen oldható. Ammoniak által az oldatból higanyoxyrhodanid válik ki. E kiválóan szépen kifejlett egyhajlású rendszerbe tartozó jegeczekről Dr. Koch Antal barátom következőket közöl :

»A vizsgálat alá vett kristályok 2—4 m.m. szélesek, 2—5 m.m. magasak, 4—7 m.m. hosszúak voltak ; egy közöttük 7 m.m. széles, 5 m.m. magas, 13 m.m. hosszú volt.

A jegeczek viztiszták vagy kissé fehéresbe hajlók, félig átlátszók, egészen üdén és szárazon gyémántfényűek, a levegőn hyroscopus tulajdonságok miatt hamar elhomályosodnak és zsírfényt kapnak. Keménységük 2,5. Hasadás : a ∞P irányában jó. Törés : egyenetlen ; szivósság : rideg.

J e g e c z a l a k o k.

A jegecz alakok igen változatosak és az egyhajlású rendszerbe tartoznak. Legegyszerűbb a ∞P (M), oP (P) és P (w) összalakzata II. tábla (1. ábra), mely a többi alakok közt elég gyakran tűnik elé.

A ∞P hol erősebben hol gyengébben van kifejlődve, mi által majd hosszú majd kurta oszloposak a kristályok. Ritkábban előfordul a ∞P (M), oP (P) a $\infty P \infty$ (l) összalakzata

(2. ábra) többé kevésbé táblás vagy hosszú és kurta oszlopos alakban a szerént a mint vagy $\infty P \infty$ vagy a ∞P uralkodók és alárendelttek.

A 3. 4. 5. ábra a leggyakrabban előforduló összalakulatokat mutatja, melyekből világosan kitűnik azoknak félalakúsága (hemimorfismus).

Ugyanis a 3-ik ábrán van:

$\infty P \infty$ (l) egyenetlen nagyságban az egyenes átló mindkét végén kifejlődve; de ∞P (M) és $-P$ (s) csupán annak egyik végén vannak jelen.

Az 5-ik ábrán ezeken kívül még a $+P$ (u) is félalakosan van kifejlődve. A 6. ábra végre a legtöbb tagu összalakulatokat tünteti fel, a melyen van: $-P$ (s), $+P$ (u), $-P \infty$ (x), $+P \infty$ (y), ∞P (M) $\infty P \infty$ (r); és az egyenes átlónak csupán egyik végén $\infty P \infty$ (l).

Elemzési eredmények e következők:

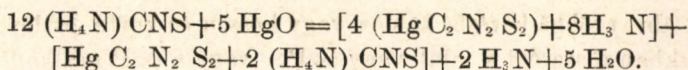
I.	0,7225 gr. adott	0,3590 HgS	= 42,83% Hg	
	» » »	1,4432 BaSO ₄	= 27,41% S = 49,68% CNS	
II.	0,2572 » »	0,1242 HgS	= 41,63% Hg	
	» » »	0,5121 BaSO ₄	= 27,32% S = 49,51% CNS	
III.	0,5066 » »	0,2500 HgS	= 42,54 Hg	
	» » »	1,0060 BaSO ₄	= 27,25 S = 49,39 CNS	
IV.	0,4065 » »	0,1983 HgS	= 42,05 Hg	
	» » »	0,8099 BaSO ₄	= 27,34 S = 49,54 CNS	

Ezen képlettel $Hg C_2 N_2 S_2 + 2 (H_4 N) CNS$

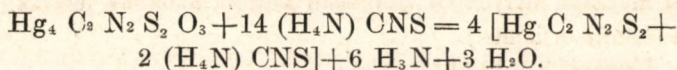
		I.	II.	III.	IV.
Hg	42,74	42,83	41,63	42,54	42,05
CNS	49,57	49,68	49,51	49,39	49,54
H ₄ N	7,69	—	—	—	—

E só ($H_4 N$) meghatározásánál tett pár kísérlet mindig vagy 1 % kevesebbet eredményezett. Okára eddig nem jöhettem. Összetétele fölött azonban nem foroghat fönn kétely. Helyén lesz itt most ezen test, valamint a higanyrhodanammonium képződési vegyfolyamatát megismertetni. Higany-éleg rhodanammonnal, ammoniak fejlődés mellett adja a két testet a következő egyenlet szerént: ¹⁾

¹⁾ Több kísérletnél egyenlő súlymennyiségek használtattak el a HgO-ból és a nedves rhodanammomból. Mi szintén összevág e képlettel.



A higanyoxyrhodanitbéli képződés a következő egyenlet szerint megy végbe. (lásd fölebb).



IV. Rhodanezüst — rhodanammonium.

Gössman szerint ¹⁾ »ha frissen kicsapott ezüstéleg gyenge hőnél rhodanammonnal digeráltatik, folytonos ammoniakfejlődés észlelhető, az ezüstéleg feloldódik, s így változatlan rhodanammon mellett rhodanezüst—rhodanammonból álló kettős só képződik. Az összes rhodanammont átalakítani e kettős sóvá nem lehet.«

A kettős só képződése csakis az éleg feloldásából következtetett, de az elő nem állítottott, s így nem is elemeztetett.

Hasonlókép járva el mint a higánysónál, igen könnyen nyerhető ezen kettős só tökéletes tisztaságban.

A forró tömény rhodanammon oldatához fölösleges ezüstéleg adatik, s ezzel addig főzetik, míg csak ammoniak távozik el. Leszűrve az oldatlan élegről, a folyadék rövid időn pompás túalaku jegeczekkel lesz áthatva.

Az anyalúgot itatós papírral eltávolítjuk s a só tiszta állapotban marad vissza.

Hőfehér, fényes túalaku jegeczek, melyek viz által elbontatnak és pedig tökéletesen úgy, mint a megfelelő kaliumsó, t. i. rhodanezüst mennyiségileg válik ki, az oldat pedig e rhodanammont tartalmazza. Rhodanammont tartalmazó víz természetesen változatlanul oldja fel.

Az elemzési eredmények a következők:

I.	0,5082 gr. anyag ad	0,3461 Ag CNS	= 44,30% Ag
	» » » »	0,7055 » »	= 48,54% CNS
II.	0,5425 » » » »	0,5051 Ptsalmiak	= 7,50% NH ₄
	» » » »	0,3182 Ag Cl	= 44,14% Ag
III.	0,6519 » » » »	2,71 Norm HCl	= 7,50% H ₄ N

¹⁾ Journal f. pract. Chemie. 100 B. 76. S. 1856.

Ezen képlettel $\text{Ag CNS} + \text{H}_4\text{N CNS}$ összehasonlítva:

		I.	II.	III.
Ag	44,62	44,30	44,14	
CNS	47,93	48,54		
H ₄ N	7,43		7,50	7,50

V. Zink rhodan ammonium.

Zink-éleg szintén ammoniak-fejlődés mellett oldódik fel rhodanammon oldatban, a nyert só oly összetétellel bír, mint a már ismert s Meitzendorf által a rhodanzink ammoniakos oldatából kapott só s a melynek a következő képletet adta: $\text{Zn C}_2\text{N}_2\text{S}_2 + 2\text{H}_3\text{N}$.

Elemzési eredményeim a következők:

I.	0,5624 gr. anyag adott	0,2100 ZnO	= 30,20% Zn
II.	0,8009 » » »	1,2332 Ag CNS	= 53,79% CNS
III.	0,6526 » » »	6,31 Norm HCl	= 15,92% H ₃ N

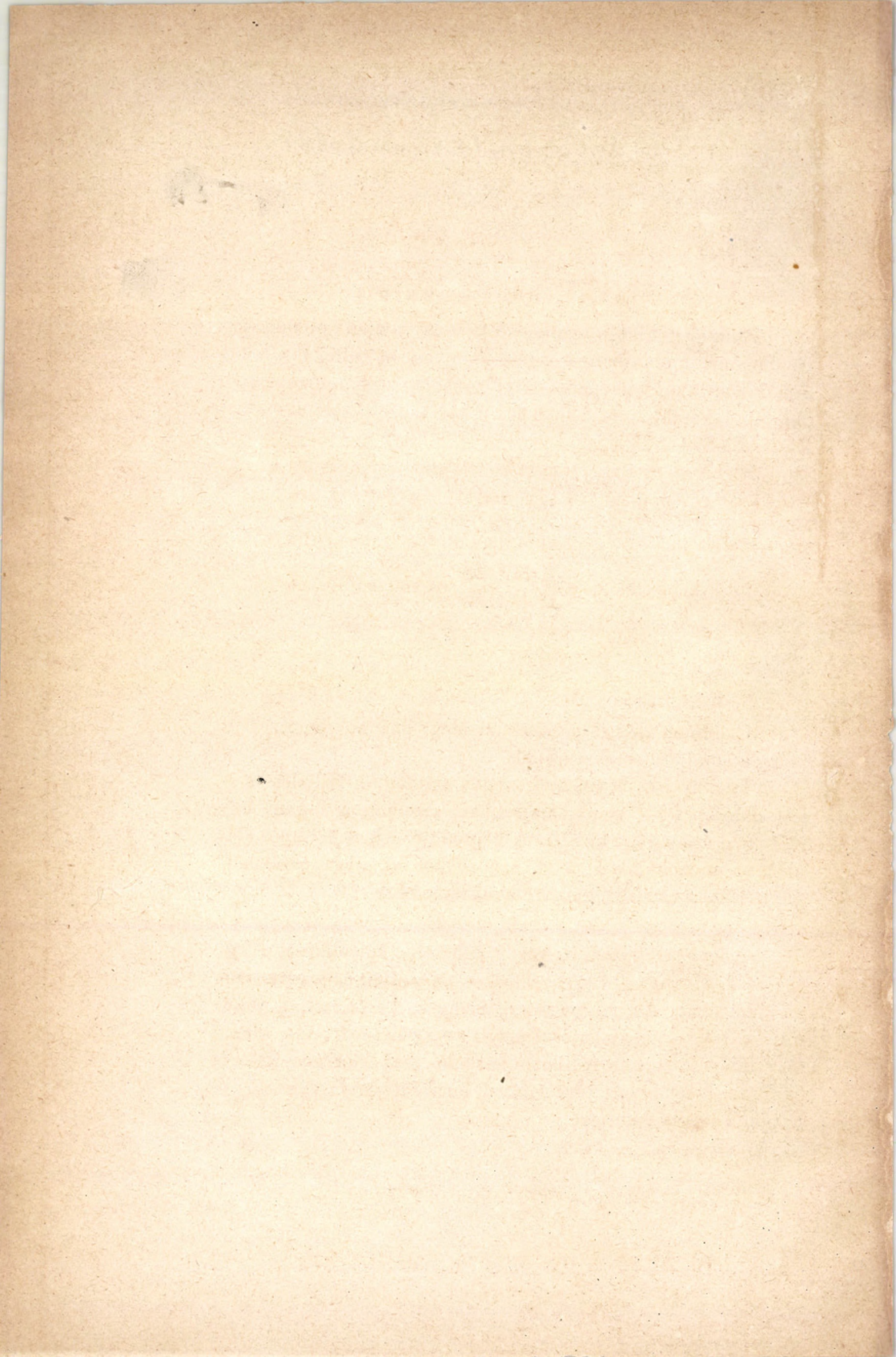
E képlettel $\text{Zn} \begin{smallmatrix} \text{H}_3\text{N CNS} \\ \text{H}_3\text{N CNS} \end{smallmatrix}$ összehasonlítva

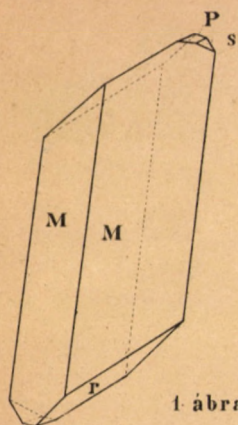
		I.	II.	III.
Zn	29,91	30,20	—	—
CNS	54,20	—	53,79	—
H ₃ N	15,89	—	—	15,92

Cadmium éleg és magnesium éleg, hasonló jegezes és ammon tartalmu testeket adnak.

Higanyélecs hevítésnél szintén ammoniak-fejlődés mellett oldódik fel a rhodanammonban, azonban a higany egy része fém állapotban kiválik. A képződött vízben könnyen oldható só, ammoniakkal sárga csapadékot ad, s így valószínűleg azonos a rhodanhigany-rhodanammonnal.

A fémélegek ezen itt vázolt behatása, kétségkívül a leg-tágasabb alkalmazást szenvedheti a szervetlen és szerves ammoniumsókra. Az itt nyert eredmények, különösen a vegy-folyamatoknak meglehetősen fesztelen magyarázata, tán alkalmas támpontokat szolgálhat a hasonló, már eddig is ismert, gyakran bonyolodott összetétellel birni látszó vegyületek alkotának megítélhetésére.





1. ábra.

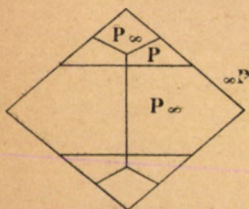
Dithiocyansavas Kalium

$$M = \infty P ;$$

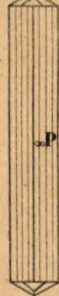
$$s = + P \infty$$

$$r = - P \infty$$

$$P = o P$$

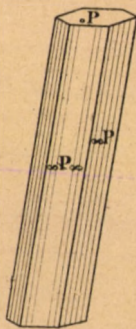


$P \infty$ $P \infty$ P



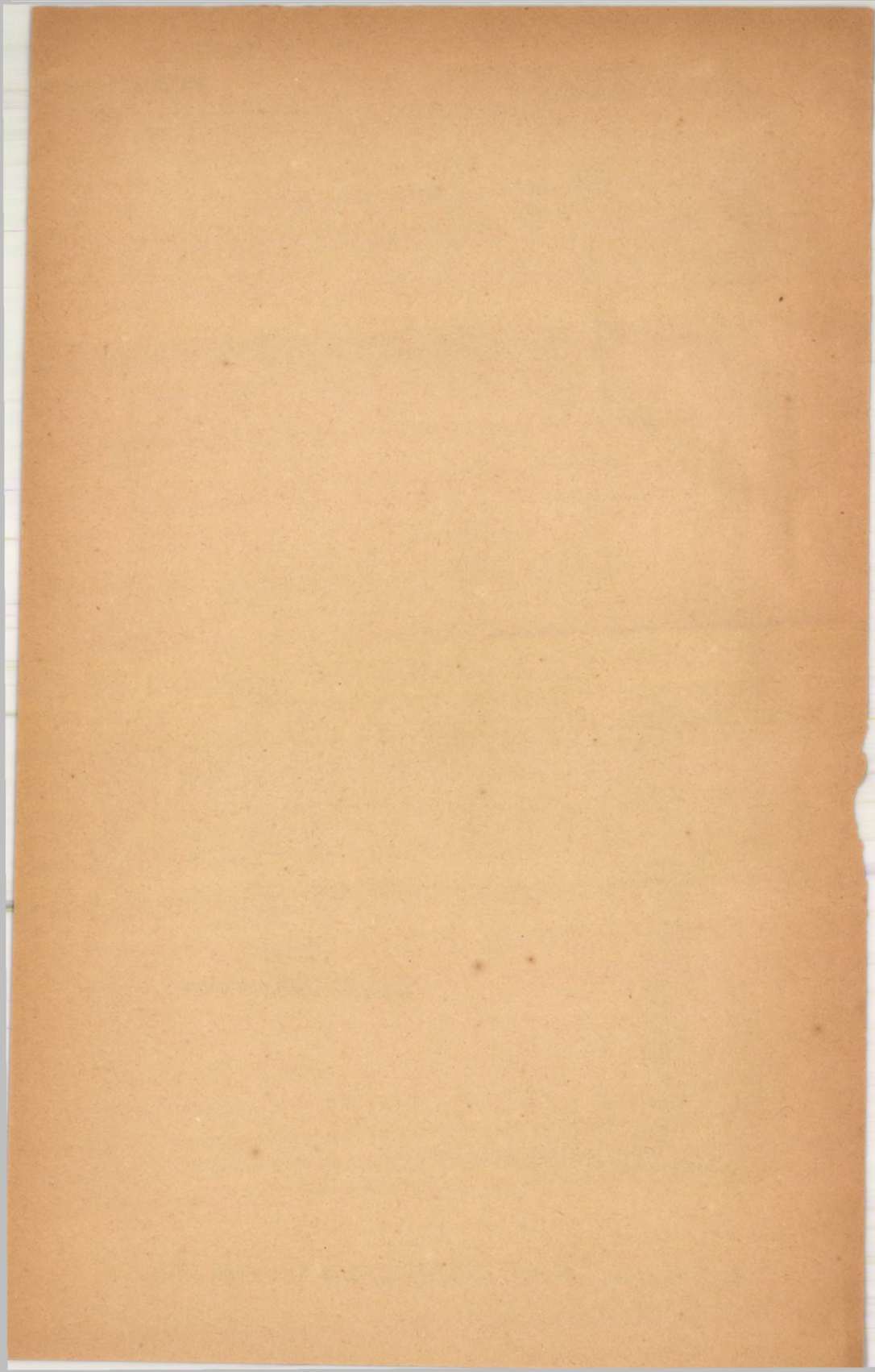
2. ábra.

Dithiocyansavas Barium

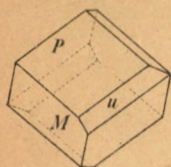


3. ábra.

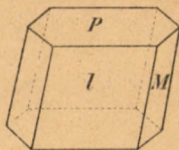
Higanyrhodanammonium



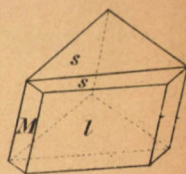
1 ábra.



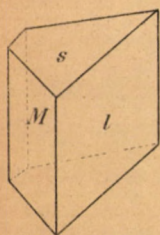
2 ábra.



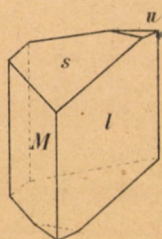
3 ábra.



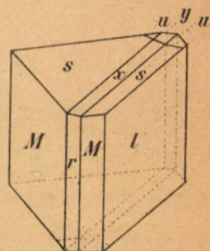
4 ábra.



5 ábra.



6 ábra.



Az előforduló alakok

$$s = -P, \quad u = +P, \quad x = -P_{\infty}, \quad y = +P_{\infty}$$

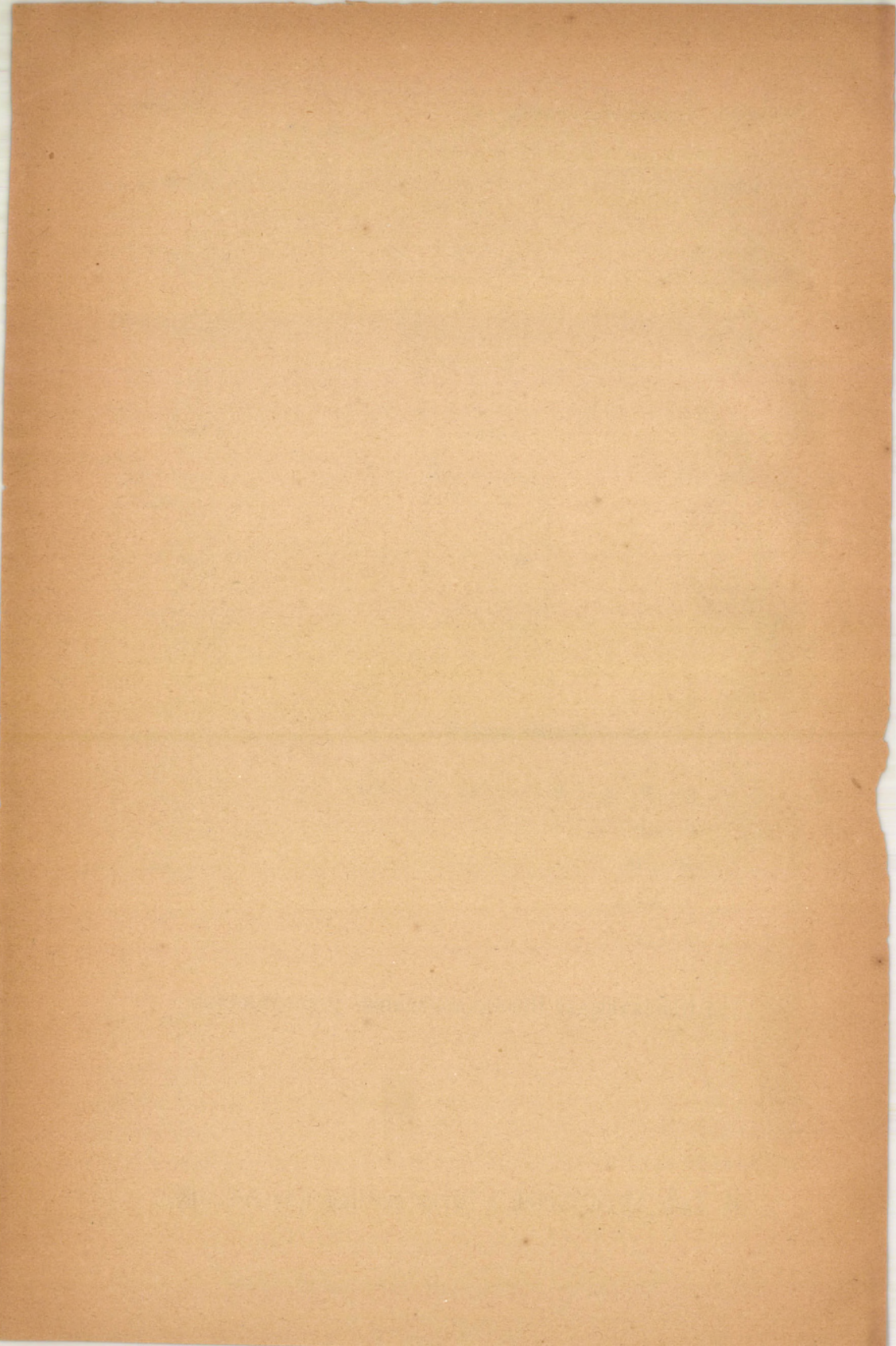
$$P = {}^{\circ}P,$$

$$M = {}^{\infty}P,$$

$$l = {}^{\infty}P_{\infty},$$

$$r = {}^{\infty}P_{\infty},$$

A Rhodanhigany Rhodanammonium jegeczalakjai



	Ára
III. Tapasztalataim a szeszes italokkal, valamint a dohánynyal való visszaélésekről, mint a láttompulat okáról. Hirschler Ignácztól (1870.)	80 kr.
IV. A hangrezgés intenzitásának méréséről. Heller Ágosttól. (1870.)	12 kr.
V. Hő és nehézkedés. Greguss Gyulától (1870.)	12 kr.
VI. A Ceratozamia himsejtjeinek kifejlődése és alkatáról. Jurányi Lajostól (4 táblával, 1870.)	40 kr.
VII. A kettős torzszülés bonczтана. Scheiber S. H.-tól Bukarestben. 4 könyomatu ábrával.	30 kr.
VIII. A Pilobolus gombának fejlődése- és alakjairól. Klein Gyulától. Két táblával.	15 kr.
IX. Oedogonium diplandrum s a nemzési folyamat e moszatnál. Jurányi Lajostól	35 kr.
X. Tapasztalataim az artézi szőkőkutak furása körül. Zsigmondy Vilmostól	50 kr.
XI. Néhány Floridea Kristalloidjairól. Klein Gyulától. (Egy tábl.)	25 kr.
XII. Az Oedogonium diplandrum (Jur.) termékenyített petesejtjéről Jurányi Lajostól	25 kr.
XIII. Az esztergomi burányrétegek és a kiscelli tályag földtani kora. Hantken Miksától	10 kr.
XIV. Sauer Ignác emléke. Dr. Poor Imre l. tagtól	25 kr.
XV. Górcsövi közetvizsgálatok. Koch Antaltól	40 kr.

Harmadik kötet. 1872.

I. A kapaszkodó hajózásról. Kenessey Alberttől	20 kr.
II. Emlékezés Neilreich Ágostról. Haszslinszky Frigystől	10 kr.
III. Frivaldszky Imre életrajza. Nendtvich Károlytól	20 kr.
IV. Adat a szaruhártya gyurmájába lerakodott festanyag ismeretetéséhez Hirschler Ignácztól	20 kr.
V. Közlemények a m. k. egyetem vegytani intézetéből. Dr. Fleischer és Dr. Steiner részéről. Előterjeszti Than Károly	20 kr.
VI. Közlemények a m. k. egyetem vegytani intézetéből, saját maga, valamint Dr. L. nygel és Dr. Rohrbach részéről. Előterjeszti Than Károly	10 kr.
VII. Emlékbeszéd Flór Ferencz felett. Dr. Póor Imrétől.	10 kr.
VIII. Az ásványok olvadásának új meghatározási módja. Szabó Józseftől	16 kr.
IX. A gombák jelleme Haszslinszky. Frigystől	10 kr.
X. Adatok a zsirfelszívódáshoz. Thanhoffer Lajostól	60 kr.
XI. Adatok a madárszem fésűjének szerkezetéhez és fejlődéséhez. Mihálovics Gézátl	25 kr.
XII. A vese vérkeringési viszonyairól. Högyes Endrétől.	50 kr.

Negyedik kötet. 1873.

I. A magyar gombászat fejlődéséről és jelen állapotáról. Kalchbrenner Károlytól	25 kr.
II. Az Aethyloxalátnak hatásáról a Naphtylaminra. Balló Mátyástól	10 kr.
III. A salvinia natans spóráinak kifejlődéséről. Jurányi Lajostól	20 kr.
IV. Hyrtl Corrosio-anatomiája. Lenhossek Józseftől	10 kr.
V. Egy új módszer a földpátok meghatározására kőzetekben. Szabó Józseftől	80 kr.
VI. A beocsini márga földtani kora. Hantken Miksától	10 kr.

Ötödik kötet. 1874.

I. Emlékbeszéd Kovács Gyula fölött. Gönczy Páltól	10 kr.
II. Magyarország téhelyröpiinek futonczféléi. Frivaldszky Jánostól	40 kr.
III. Beryllium és aluminium kettős sók. Welkov Sándortól	10 kr.
IV. Jelentés a Capronamid előállításának egy módjáról. Fabinyi Rezsőtől	10 kr.
V. Időjárási viszonyok Magyarországon 1871. évben; külön- nös tekintettel a hőmérsékre és csapadékra. 7 táblával. Schenzl Guidótól	50 kr.
VI. A Nummulitok rétegzeti (stratigraphiai) jelentősége a dél- nyugati középmagyarországi hegység ó-harmadkori kép- ződményeiben. Hantken Miksától	20 kr.
VII. A vízből való élet- és vagyontmentés és eszközei: Kene- sey Alberttől	20 kr.
VIII. Adatok a látahártya-maradvány kórodai ismeretéhez. Hirschler Ignácztól	15 kr.
IX. Tanulmány a régi zsidók orvostanáról. Dr. Rózsay Józseftől	25 kr.
X. Emlékbeszéd Agassiz Lajos k. tag fölött. Margó Tiva- dától	15 kr.
XI. A rakováci sanidintrachyt (?) és földpátjainak vegyelemzése Koch Antaltól	10 kr.

Hatodik kötet. 1875.

I. Emlékbeszéd gr. Lázár Kálmán felett. Xántus Jánostól	10 kr.
II. Dorner József emléke. Kalchbrenner Károlytól.	12 kr.
III. Emlékbeszéd Török János l. t. felett. Érkövy Adolfától.	12 kr.